Ueber

niedere Oxyde des Molybdäns.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Wilhelm Muthmann

aus Elberfeld.

München

Kgl. Hof-Buchdruckerei von E. Mühlthaler

1886.

Ueber

niedere Oxyde des Molybdäns.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Wilhelm Muthmann

aus Elberfeld.

München

Kgl. Hof-Buchdruckerei von E. Mühlthaler

1886.

Ueber

niedere Oxyde des Molybdäns.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Wilhelm Muthmann

aus Ulm a. d. D.

München

Kgl. Hof-Buchdruckerei von E. Mühlthaler

1886

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung meines leider zu früh verstorbenen Lehrers, Herrn Dr. Cl. Zimmermann unternommen; bei der Ausführung derselben hatte ich mich der Unterstützung des Herrn Prof. Dr. Adolf v. Baeyer und des Herrn Privatdocenten Dr. v. Pechmann zu erfreuen und fühle ich mich verpflichtet, denselben meinen herzlichsten Dank für das gütige Interesse auszusprechen, das sie meinen Arbeiten entgegenbrachten.

Eine der interessantesten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems ist die Chromgruppe, welche die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran umfasst. Diese Metalle vermögen nämlich eine aussergewöhnlich grosse Zahl von Verbindungen zu bilden; sie treten 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und theilweise auch 8-werthig auf, und bildet daher hier ein Metall fast alle Verbindungstypen, die man bei den übrigen Elementen vereinzelt findet. Die niederen Oxyde besitzen einen ausgesprochen basischen Charakter, während die höheren starke Säuren sind; die dazwischen liegenden, wie die Dioxyde des Molybdäns, Wolframs und Urans, sind ziemlich indifferente Körper und dem Blei- und Mangansuperoxyd vergleichbar. Beim Chrom ist die niederste Oxydationsstufe ein höchst energisches Reduktionsmittel, während die Säure stark oxydirend wirkt; mit den Halogenen sind Verbindungen vom Typus MCl_2, MCl_3, MCl_4, MCl_5 und MCl_6 bekannt.

Es ist natürlich, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Gruppe hingelenkt worden ist, und dass man bemüht gewesen ist, die Analogien und Beziehungen unter den einzelnen Gliedern genau zu studiren. Namentlich hat sich Cl. Zimmermann in dieser Hinsicht Verdienste erworben; viele von seinen eigenen, wie von den durch ihn angeregten Arbeiten seiner Schüler betreffen Metalle der Gruppe. Seine Untersuchungen über das Uran und Chrom, sowie die v. d. Pfordtens über das Molybdän und Wolfram haben zu interessanten Ergebnissen geführt; die Uebereinstimmung der beiden letzteren Metalle tritt hervor in der

Analogie ihrer Sulfosalze, die von Krüss und Corleis untersucht worden sind. Ersterer hat das MoS_4 dargestellt und dadurch bewiesen, dass das Molybdän, wie das Uran, 8-werthig auftreten kann und andererseits ist es Alibegoff gelungen, durch die Darstellung des Uranmonosulfids den Beweis zu liefern, dass dies Element sich auch hinsichtlich seiner Werthigkeit in den niedersten Verbindungen nicht von den übrigen Metallen der Gruppe unterscheidet.

Eine interessante Eigenschaft ist ebenfalls allen vier Metallen gemeinsam, nämlich die, ausserordentlich leicht intermediäre Oxyde zu bilden, d. h. solche, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen zwei einfacheren Sauerstoffverbindungen stehen und die aufzufassen sind als salzartige Körper, in denen das höhere Oxyd die Rolle der Säure, das niedere die der Basis spielt. Auffallend ist bei diesen Verbindungen der Umstand, dass diejenigen, welche das Chrom bildet, keine Analogie mit denen des Urans zeigen, indem sie sich beim ersteren Element vom Sesquioxyd und Trioxyd, beim letzteren vom Dioxyd und dem Trioxyd ableiten. Ein eigentliches Dioxyd, wie bei Molybdän, Wolfram und Uran, scheint bei Chrom überhaupt nicht zu existiren; das sogenannte Chromperoxyd ist seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach zweifellos als chromsaures Chromoxyd $CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ aufzufassen.

Es schien nun von grossem Interesse, die entsprechenden Oxyde des Molybdäns, über die sich in der Literatur sehr widersprechende Angaben finden, einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, um festzustellen, ob sie mehr denen des Chroms oder denen des Urans ähneln, und sollen im Folgenden die Versuche beschrieben werden, die auf Veranlassung des Herrn Dr. Cl. Zimmermann von mir zu diesem Zwecke ausgeführt wurden. Dieselben ergaben, wie ich vorausschicken will, eine vollkommene Analogie zwischen Molybdän und Uran; dagegen wurde keine Beobachtung

gemacht, die auf die Existenz einer den intermediären Oxyden des Chroms analog zusammengesetzten Verbindung hingedeutet hätte. Da es nun mehr als wahrscheinlich ist, dass auch die ensprechenden Wolframverbindungen das Dioxyd als Basis enthalten, so stehen wir hier der bemerkenswerthen Erscheinung gegenüber, dass drei Glieder einer Gruppe vollkommen analoge Verbindungen bilden, während das vierte, und zwar das Anfangsglied, eine Abweichung zeigt; und wenn wir in Betracht ziehen, dass das Chrom sich auch in manchen anderen wesentlichen Punkten von den drei anderen Metallen unterscheidet — ich erinnere nur an die Unbeständigkeit der Chromsäure, an den Umstand, dass es keine höhere Chlorverbindung als das Cr_2Cl_6 zu bilden vermag —, so kommen wir zu dem Schlusse, dass hier etwas Aehnliches vorliegt, wie beispielsweise in der Gruppe der Alkalimetalle und der Halogene. Die Glieder mit höherem Atomgewicht zeigen viele Analogien, die sich bei den Anfangsgliedern nicht wiederfinden. So unterscheiden sich Natrium und Lithium in mancher Hinsicht von Kalium, Rubidium und Caesium; ebenso ist es mit dem Fluor im Gegensatz zu Chlor, Brom und Jod, mit Chrom im Gegensatz zu Molybdän, Wolfram und Uran.

Den Schluss der vorliegenden Arbeit bildet die Beschreibung einiger Salze, in denen das Molybdändioxyd als Säure auftritt; sie sind von Interesse, weil analoge Verbindungen bis jetzt bei keinem Metall der Gruppe beobachtet wurden, obwohl man solche hätte erwarten sollen, da die Dioxyde der zu derselben grossen Gruppe gehörigen Elemente Schwefel, Selen und Tellur sehr leicht mit Basen zu Salzen zusammentreten.

Analytische Methoden.

Zur Bestimmung des Molybdäns in den im Folgenden zu beschreibenden Oxyden wurden im Wesentlichen die beiden von v. d. Pfordten ausgearbeiteten Methoden benutzt, die im Allgemeinen sehr befriedigende Resultate geben. Jedoch muss man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung durch Reduction zu Metall grosse Sorgfalt auf das Reinigen der Platintiegel verwenden. Das Molybdän legirt sich nämlich etwas mit dem Platin und kann, wenn der Tiegel einigemale benutzt worden ist, auf keine Weise mehr aus demselben entfernt werden. Glüht man nun den Tiegel an der Luft, so entstehen Oxyde, die sich theilweise verflüchtigen; vollständig scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein, denn ich konnte fast jedesmal, wenn ich einen so behandelten Tiegel leer im Wasserstoffstrom glühte, eine geringe Gewichtsabnahme constatiren. Man muss daher, wenn es auf grosse Genauigkeit ankommt, den Tiegel vor dem Wägen im Wasserstoffstrom über dem Gebläse circa 10 Minuten lang heftig glühen. Namentlich wird dies unerlässlich sein, wenn die Methode nach dem Vorschlage v. d. Pfordten's zu einer Bestimmung des Atomgewichtes vom Molybdän benutzt werden soll.

Bei der Titration mit Kaliumpermanganat muss natürlich eine grössere Anzahl von Analysen gemacht und das Mittel genommen werden, da sehr leicht Abweichungen von 0,3 % zuviel und zuwenig vorkommen.

Wo es sich nur darum handelte, die Oxydationsstufe eines in Lösung befindlichen Oxydes festzustellen, habe ich mich einer Methode bedient, die, soviel ich weiss, bis jetzt nicht angewendet wurde, und welche ich wegen der sehr genauen Resultate, die sie liefert, näher beschreiben möchte. Dieselbe beruht darauf, dass das Verhältniss der Sauerstoffmengen festgestellt wird, die nöthig sind, um eine bestimmte Quantität des Oxydes und die entsprechende Menge Mo_2O_3 zu Molybdänsäure zu oxydiren; aus diesem Verhältniss lässt sich die Oxydationsstufe der Verbindung dann leicht berechnen. Es wurde in der Weise verfahren, dass zunächst ein bestimmtes Volum der zu untersuchenden Lösung mit Kaliumpermanganatlösung titrirt, dann die gleiche Anzahl ccm mit Zink und Salzsäure reducirt und mit derselben Kaliumpermanganatlösung titrirt wurde. Das gesuchte Sauerstoffverhältniss ist natürlich direct durch das Verhältniss der verbrauchten ccm Permanganatlösung gegeben; der Titer der letzteren braucht selbstredend nicht bekannt zu sein. Die Methode ist nun deshalb so genau, weil jenes Verhältniss bei verhältnissmässig geringer Schwankung im Sauerstoffgehalt ausserordentlich stark variirt, wie aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht:

Es beträgt dasselbe bei

		% O
MoO_2	1 : $1^1/_2$	25,00
Mo_5O_{12}	1 : $2^1/_2$	28,57
Mo_2O_5	1 : 3	29,41
Mo_3O_8	1 : $4^1/_2$	30,77
Mo_5O_{14}	1 : $7^1/_2$	31,82

Richtet man sich so ein, dass man zur Oxydation der ursprünglichen Lösung 5—10 ccm Permanganatlösung gebraucht, so können bei der nachfolgenden Titration verhältnissmässig grosse Fehler gemacht werden, ohne dass dieselben sehr ins Gewicht fallen.

Wo es wünschenswerth erschien, den Sauerstoffgehalt eines Oxydes direct zu bestimmen, wurde in folgender Weise verfahren. Ungefähr 0,3 g der Substanz wurden in ein Kugelrohr aus schwerschmelzbarem Glase hineingewogen, in einem von Sauerstoff vollkommen befreiten [1]) und mittelst Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Wasserstoffstrom zu Metall reducirt und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen. Diese Methode liefert bei sorgfältiger Ausführung sehr befriedigende Resultate.

---

[1]) Ich wendete zu diesem Zwecke eine Chromochloridlösung an; siehe v. d. Pfordten Ann. 228, 113.

I. Reduction der Molybdänsäure auf trockenem Wege.

Durch Behandeln der Molybdänsäure mit reducirenden Mitteln bei hoher Temperatur erhält man drei verschiedene Produkte von constanter Zusammensetzung, je nach den Versuchsbedingungen und den angewandten reducirenden Mitteln: 1) Molybdändioxyd, wenn saure Alkalimolybdate angewendet werden, 2) ein intermediäres, zwischen der Säure und dem Dioxyd liegendes Produkt, wenn man dafür sorgt, dass während der Reduction überschüssige Molybdänsäure in freiem Zustand vorhanden war; demselben wurde bis jetzt die Formel Mo_3O_8 gegeben, es ist jedoch, wie aus meinen später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, Mo_5O_{12} zusammengesetzt, und 3) metallisches Molybdän durch länger andauernde Einwirkung reducirender Gase auf Molybdänsäure bei sehr hoher Temperatur. Ich habe die über diesen Gegenstand bis jetzt gemachten Versuche wiederholt und möchte die Resultate im Folgenden mittheilen, da dieselben in mancher Hinsicht von den in der Literatur angegebenen abweichen.

1. Molybdändioxyd.

Die ersten, welche diesen Körper erhielten, waren Svanberg und Struve [1]); dieselben reducirten Kalium- oder Natriumtrimolybdat durch mehrstündiges Rothglühen im Wasserstoff und erhielten nach dem Auslaugen des nicht reducirten neutralen Molybdates aus der Schmelze ein tombakbraunes, glänzendes Pulver, das sich bei der Analyse als Molybdändioxyd auswies.

Bequemer lässt sich, wie Ullik [2]) zuerst zeigte, die Reduction vermittelst Zink ausführen. Man bringt das Natriumtrimolybdat in einem Porcellantiegel zum Schmelzen, trägt 1/3 des Gewichtes Zink in kleinen Stücken ein und erhitzt noch kurze Zeit; nach dem Erkalten wird durch abwechselndes wiederholtes Behandeln mit kochender concentrirter Kalilauge und Salzsäure das Zink und das Natriummolybdat aus der Schmelze entfernt. Der Rückstand besteht aus glänzenden, dunkelviolett gefärbten Prismen, welche besonders unter dem Mikroskop, einen hellvioleten Reflex zeigen [3]); es ist ihnen jedoch immer ein grauschwarzes, nicht krystallisirtes Pulver beigemengt, das sich im Ansehen wesentlich vom Molybdändioxyd unterscheidet. Ullick hielt dasselbe für Blei, da das von ihm benutzte Zink mit geringen Mengen dieses Metalles verunreinigt war; dies ist jedoch ein Irrthum, da ich dasselbe Produkt bei Anwendung von ganz reinem Zink erhielt. Es ist mir gelungen, dasselbe zu isoliren und hat die Analyse ergeben, dass es eine Verbindung des Molybdänoxydes mit Zinkoxyd

[1]) J. pr. Chem. 44, 257. Der Versuch wurde nicht wiederholt, weil die Methode an dem Uebelstand leidet, dass das Molybdändioxyd durch den Wasserstoff sehr leicht weiter zu Metall reducirt wird.

[2]) Ann. Pharm. 144, 227.

[3]) Ullik hielt dies, reflectirte für durchfallendes Licht; nach meinen Beobachtungen sind die Krystalle vollkommen undurchsichtig.

ist, die am Schluss dieser Abhandlung näher beschrieben werden soll. Da dieser Körper äusserst feinpulverig ist, so lässt er sich durch systematisches Abschäumen zum grössten Theil von den Krystallen trennen; vollständig ist dies jedoch kaum zu erreichen, da bei den Analysen immer zu wenig Molybdän gefunden wurde. Dieselben wurden durch Reduction der Substanz im Wasserstoffstrom ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

I		II		berechnet
74,56	74,52	74,24	74,46	75,00

Ein reineres Product erhält man, wenn statt des Zinks Cadmium anwendet; doch ist dasselbe nicht gut krystallisirt; auch verflüchtigt sich das Cadmium zu leicht und ist desshalb nicht zu empfehlen. Magnesium wirkt ebenfalls in der Weise reducirend auf Natriumtrimolybdat ein, dass sich Molybdändioxyd bildet; da das Magnesiumdioxyd jedoch in noch höherem Maasse als Zinkoxyd die Neigung besitzt, sich mit dem Molybdändioxyd zu verbinden, so ist auch auf diese Weise kein reines Produkt zu erhalten.

Am besten ist es, das Ammoniak als reducirendes Mittel zu verwenden. Man verfährt dabei am vortheilhaftesten folgendermassen: 8 gr entwässertes gewöhnliches Ammoniumalybdat, 7 gr Molybdänsäure, 14 gr calcinirtes Kaliumcarbonat und 7 gr Borsäure werden in einem geräumigen, bedeckten Platintiegel zusammengeschmolzen und mehrere Stunden lang in Fluss erhalten. Es resultirt nach dem Erkalten ein spröder Kuchen, der sich sehr leicht vom Tiegel loslöst und ganz mit schönen Molybdändioxydkrystallen durchsetzt ist. Dieselben lassen sich durch einfaches Auskochen der Schmelze mit Wasser leicht in reinem Zustande gewinnen. Sie sind von Mauro und Panebianco[1])

[1]) Gaz. chim. ital. 11, 501.

zuerst auf diese Weise erhalten und genau beschrieben worden; doch findet sich in ihrer Vorschrift ein bemerkenswerther Irrthum. Sie geben nämlich an, dass sie das Dioxyd durch Zusammenschmelzen von Molybdänsäure, Natriumcarbonat und Borsäure erhalten hätten. Es ist dies an sich schon nicht wahrscheinlich, da die Verbindungen der Molybdänsäure mit den fixen Alkalien bekanntlich beliebig lange Zeit im Schmelzfluss erhalten werden können, ohne dass die geringste Zersetzung eintritt, und auch die Borsäure natürlich nicht reducirend wirkt. In der That ist es mir niemals gelungen, auf die angegebene Weise auch nur die geringste Spur Molybdändioxyd zu erhalten, trotzdem ich den Versuch genau nach der angegebenen Vorschrift mehrere Male wiederholte. Jedenfalls haben M. und P. das im Handel vorkommende, mit Molybdänsäure bezeichnete Produkt zu ihren Versuchen verwendet, das fast immer 10—15% Verunreinigungen, darunter oft 5% Ammoniak enthält. Bestätigt wird diese Vermuthung durch eine in derselben Abhandlung befindliche Notiz, dass durch Auflösen von Molybdänsäure in Boraxlösung ein Natrium-Ammoniumtrimolybdat erhalten worden sei. Das Ammoniak dieser Verbindung kann nur von einer Verunreinigung der Molybdänsäure herrühren [1]).

---

[1]) Die von mir verwendete Molybdänsäure war in folgender Weise gereinigt worden: Das Ammonmolybdat des Handels wurde zunächst durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt, bis sich die Substanz auf dem Platinblech verflüchtigen liess, ohne die Spur eines Rückstandes zu hinterlassen. Dann wurde dem Salz durch mehrstündiges Erhitzen in einer Platinschale das Wasser und ein Theil des Ammoniaks entzogen und das Produkt schliesslich 4 bis 5 Stunden lang in einem schwer schmelzbaren Rohr im Sauerstoffstrom zur dunklen Rothgluth erhitzt. Man erhält so eine von jeder Verunreinigung freie Säure.

2. Molybdänsaures Molybdändioxyd.

Mo_5O_{12}.

Wenn man nach einer der oben angegebenen Methoden nicht Natriumtrimolybdat, sondern Molybdänsäure in freiem Zustande reducirt und dafür Sorge tragt, dass dieselbe in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man kein Dioxyd; dasselbe verbindet sich dann nämlich mit der Säure zu einem intermediären Oxyd, das von Berlin[1]) zuerst dargestellt wurde, dessen Zusammensetzung jedoch bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt war. Die beste Methode, um es zu erhalten, ist die ursprünglich von Berlin angegebene: Man erhitzt ein Theil Ammonmolybdat mit 2 Th. Molybdänsäure in einem bedeckten Platintiegel einige Minuten lang über dem Gasgebläse und zieht den Inhalt des Tiegels, dessen Innenwände und Deckel mit einem violetten, pulverförmigen Sublimat bedeckt sind, mit Ammoniak aus. Es resultirt ein violettes, glänzendes Pulver, das mit schweren, fast kupferfarbenen Krystallblättchen untermischt ist. Berlin fand darin 69,26 % Molybdän, was sehr gut auf Mo_3O_8 stimmt, wesshalb in den Lehrbüchern auch diese Formel für das Oxyd angegeben ist. Später wies jedoch Uhrlaub[2]) nach, dass das Produkt nicht unerhebliche Mengen von Stickstoff enthält, und es war daher zu vermuthen, dass das reine Oxyd einen grösseren Molybdängehalt zeigen würde, umsomehr als man bei der von Berlin angewandten Methode zur Bestimmung des Molybdäns, Oxydation im offenen Tiegel zu Molybdänsäure, wegen der Flüchtigkeit der letzteren fast immer Verluste erleidet.

Zunächst war mein Bestreben darauf gerichtet, eine stickstofffreie Verbindung zu erhalten; es wurde dies erreicht

---

[1]) J. pr. Chem. 49, 447.

[2]) Pogg. Ann. 101, 605.

durch Behandeln mit Salzsäure. Das nach dem Auslaugen mit Ammoniak zurückbleibende Produkt wurde fein zerrieben und wiederholt mit ganz concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, bis sich diese nicht im mindesten mehr gelb färbte; die Molybdänstickstoffverbindungen, deren Auftreten übrigens nicht immer beobachtet wurde, lösen sich nämlich mit dieser Farbe in der Salzsäure. Der Rückstand erwies sich als gänzlich frei von Stickstoff; es könnte nach keiner der üblichen Methoden solcher darin nachgewiesen werden; zum Ueberfluss wurden noch circa 2 gr der Substanz im schwerschmelzbaren Rohr im Wasserstoffstrom geglüht und das entweichende Gas durch mit Cochenille schwach gefärbtes Wasser geleitet; es war keine Farbenveränderung wahrzunehmen, ein Zeichen, dass Ammoniak, welches bei Gegenwart einer Molybdänstickstoffverbindung hätte entstehen müssen, sich nicht entwickelte.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Molybdäns in diesem Oxyd ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da dasselbe schon bei dunkler Rothgluth sich zum Theil verflüchtigt; als versucht wurde, es auf die gewöhnliche Weise durch Reduction mit Wasserstoff im Platintiegel zu bestimmen, wurden fast immer Verluste erlitten, indem ein Theil verdampfte und mit dem Wasserstoff an den Stellen, an denen derselbe aus dem Tiegel strömte, mit gelbrother Flamme zu Molybdänsäure verbrannte. Wurde dann der Versuch unterbrochen, so waren die inneren Wandungen des Tiegels mit einem aus dem unveränderten Oxyde bestehenden Sublimat bedeckt. Um ein genaues Resultat zu erhalten, darf man die Temperatur nur ganz allmählig steigern; am besten setzt man den Platintiegel, in dem die Reduction vorgenommen wird, in einen grösseren mit Magnesiumoxyd gefüllten, erhitzt den Boden des letzteren dann $^1/_2$ Stunde lang zur dunkelsten Rothgluth und steigert die Temperatur ganz allmählig bis zur beginnenden Weiss-

gluth. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren folgende:

	angewandte Substanz	gef. Mo.	% Mo	Mittel	ber. für Mo_5O_{12}
1)	0,2506 g	0,1785 g	71,23		
2)	0,5304 „	0,3775 „	71,17	71,33%	71,43%
3)	0,2619 „	0,1875 „	71,59		

In einer zweiten und dritten, neu dargestellten Portion wurde das Molybdän durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt; es wurde zu diesem Zwecke die Substanz in einem langhalsigen Kölbchen mit Königswasser oxydirt, durch längeres Kochen das freie Chlor entfernt und auf die bekannte Weise reducirt und titrirt.

II. Portion.

1 ccm $KMnO_4$ Lösung entsprach 0,0008816 gr. O.

angewandte Substanz	gebrauchte ccm $KMnO_4$	% Mo	Mittel	berechnet für Mo_5O_{12}
0,2551 gr	51,6	71,23	71,15%	71,43%
0,1816 „	36,6	71,07		

III. Portion.

1 ccm $KMnO_4$ Lösung entsprach 0,0008595 gr. O.

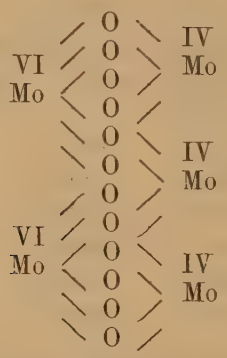
angewandte Substanz	verbrauchte ccm $KMnO_4$	% Mo	Mittel	berechnet für Mo_5O_{12}
0,2088 g	43,5	71,62		
0,2239 „	46,1	71,36		
0,2120 „	44,0	71,36	71,33%	71,43%
0,2810 „	58,0	70,96		
0,2087 „	43,5	71,67		
0,2944 „	61,3	71,58		

In beiden Portionen wurde sodann noch der Sauerstoffgehalt nach der auf Seite 10 beschriebenen Methode direct ermittelt. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

	angewandte Substanz	erhalten H_2O	% O	Mittel	berechnet für Mo_5O_{12}
II.	0,2743 g	0,0880 g	28,52		
III.	0,2623 g	0,0841 g	28,50	28,52	28,57
	0,2252 „	0,0723 „	28,54		

Diese Analysen, welche zu gleicher Zeit zu dem Zwecke gemacht wurden, die Anwendbarkeit der Methoden auf die zu untersuchenden Körper zu prüfen, liefern übereinstimmend das Resultat, dass dem vorliegenden Oxyde die Formel Mo_5O_{12} zukommt. Es ist dies hauptsächlich deshalb von Interesse, weil dadurch die Behauptung Blomstrands[1]), dass dem Uranpecherz die Formel U_5O_{12} zukommt, eine Stütze erhält; bekanntlich ist dies kürzlich von Rammelsberg[2]) wieder bestritten worden.

Blomstrand betrachtet das genannte Mineral als ein Derivat der sechsbasischen Uransäure, UO_6H_6, die er Orthouransäure nennt; der Wasserstoff in derselben ist durch 4-werthiges Uran ersetzt. Für das Mo_5O_{12} ist diese Constitution durch seine Entstehungsweise vollkommen erwiesen; sie dürfte am besten durch die folgende Formel veranschaulicht werden.



[1]) Journ f. prakt. Chemie. [2] 29, 191.
[2]) Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. d. Wissensch. 1885, 97.

Was das Verhalten des Körpers gegen die Reagentien betrifft, so sei darüber Folgendes bemerkt: er wird nicht angegriffen beim Kochen mit Alkalien, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich beim Erwärmen zu einer schön grün gefärbten Flüssigkeit, die sich jedoch unter Entwickelung von Schwefeldioxyd leicht höher oxydirt, zuerst blau und dann farblos wird. Das Gleiche beobachtet man, wenn das Mo_5O_{12} mit verd. Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130–140° erhitzt wird; nach mehrstündiger Einwirkung ist der Inhalt gewöhnlich blassblau oder farblos und beim Oeffnen des Rohres entweichen ziemlich bedeutende Mengen von Schwefeldioxyd.

Salpetersäure oxydirt rasch zu Molybdänsäure, die sich unlöslich abscheidet; ebenso Königswasser und Chlorwasser unter gleichzeitiger Lösung. Bei mehrtägigem Stehen mit lufthaltigem Wasser findet ebenfalls eine geringe Oxydation statt, die sich durch Blaufärbung der überstehenden Flüssigkeit anzeigt.

Beim Eintragen in geschmolzenes Kalihydrat findet eine starke Gas- (jedenfalls Wasserstoff-) Entwickelung statt und es entsteht Kaliummolybdat.

Nach Wöhler und Buff[1]) kann dasselbe Oxyd auch noch durch Elektrolyse geschmolzener Molybdänsäure erhalten werden. Ich kann dies jedoch nicht bestätigen, da meine in der Richtung angestellten Versuche vollkommen resultatlos blieben. Dieselben wurden in der von den genannten Autoren angegebenen Weise ausgeführt und mehrfach variirt und wiederholt; doch wurde niemals das Auftreten auch nur der geringsten Menge von Mo_5O_{12} beobachtet. Wahrscheinlich liegt der Angabe derselbe Irrthum zu Grunde wie den Versuchen von Mauro und Panebianco, nämlich

[1]) Ann. Pharm. 110, 275.

der, dass die angewandte Molybdänsäure nicht vollständig frei von Ammoniak war und dieses beim Schmelzen die Reduction zu Mo_5O_{12} bewirkte; jedenfalls entsteht bei der Elektrolyse reiner Molybdänsäure dieser Körper nicht. Die Masse färbt sich zwar ziemlich dunkel; einige Male wurde auch das Auftreten einer geringen Menge kleiner, nadelförmiger Krystalle beobachtet; von einer Untersuchung derselben musste jedoch abgesehen werden, da es nicht gelang, sie in grösserer Menge zu erhalten und ausserdem beim Behandeln mit Alkalien eine langsame Lösung eintrat.

3. Einwirkung reducirender Gase auf Molybdänsäure.

Durch längeres Glühen der Molybdänsäure im Wasserstoff- und Ammoniakgasstrom wird dieselbe bekanntlich zu Metall reducirt; im letzteren Fall entstehen vorher stickstoffhaltige Körper, die von Uhrlaub[1]) und Tuttle[2]) untersucht worden sind. Bei Einwirkung des Wasserstoffs soll bei gelindem, nicht zu lange andauerndem Erhitzen Molybdändioxyd erhalten werden können; Rose hatte darauf sogar eine quantitative Bestimmungsmethode des Molybdäns begründet; doch wurde durch Rammelsberg bewiesen, dass ein Produkt von constanter Zusammensetzung so nicht erhalten werden kann, da die Reduction gleichmässig bis zum Metall fortschreitet.

Ich habe nun die Einwirkung des Kohlenoxydes auf die Molybdänsäure untersucht und gefunden, dass dieses in derselben Weise wirkt wie Wasserstoff. Zuerst entstehen violett gefärbte Körper; im ersten Stadium wahrscheinlich Mo_5O_{12}, dann MoO_2; bei längerer Einwirkung findet Reduction zu Metall statt.

---

[1]) a. a. O.

[2]) Ann. Pharm. 101, 285.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass reine Molybdänsäure im schwerschmelzbaren Glasrohr im Kohlenoxydstrom geglüht wurde. Jede der angeführten Analysen entspricht einer anderen Portion; die drei ersten Produkte wurden erhalten durch circa $^1/_4$ stündige Einwirkung auf 1 gr Molybdänsäure; dann wurden circa 6 gr im Rohr zu einer gleichmässigen dünnen Schicht ausgebreitet und nach 1-, $1^1/_2$- und 3-stündiger Einwirkung eine Portion herausgenommen und analysirt, No. 4–6 geben die erhaltenen Resultate. Nach 10-stündigem Glühen war die Masse homogen grau gefärbt und die Reduction vollendet.

	angewandte Substanz	erhalten Mo	%
1)	0,2440 g	0,1695 g	69,50
2)	0,3062 „	0,2160 „	70,06
3)	0,2576 „	0,1798 „	69,80
4)	0,1408 g	0,1027 g	72,94
5)	0,1832 „	0,1366 „	74,56
6)	0,2335 „	0,1936 „	82,91

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass beim Glühen im Stickoxydgasstrom die Molybdänsäure nicht reducirt wird, sondern unveränderlich sublimirt.

II. Wasserlösliche, intermediäre Oxyde des Molybdäns.

Es finden sich in den Lehrbüchern zwei derartige Verbindungen angeführt, nämlich das blaue und das olivengrüne Oxyd. Ersteres ist ein wohlcharakterisirter, ziemlich beständiger Körper, dem die Formel Mo_3O_8 zukommt; dagegen ist das letztere, wenn es überhaupt als chemische Verbindung betrachtet werden kann, so unbeständig, dass es nicht möglich ist, eine genaue Analyse desselben auszuführen. Indessen weisen einige von mir gemachte Beobachtungen darauf hin, dass es eine lösliche Modification des Mo_5O_{12} ist. Beide Körper wurden einer genauen Untersuchung unterworfen und beginne ich mit einer Beschreibung der Versuche, die angestellt wurden, um die Zusammensetzung des blauen Oxydes endgültig festzustellen.

1) Blaues Oxyd Mo_3O_8.

Dasselbe bildet sich fast immer zuerst beim Behandeln in Lösung befindlicher Molybdänsäure mit reducirenden Agentien. So entsteht es beim Kochen derselben mit Traubenzucker, bei der Einwirkung von Zinnchlorür, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff u. s. w. Bei längerer Einwirkung oder beim Erwärmen findet gewöhnlich weitere Reduction statt und es resultiren grüne oder braune Lösungen. Bei der Oxydation niederer Sauerstoffverbindungen ist das blaue Oxyd immer das letzte Produkt vor der Molybdänsäure; so löst sich das Dioxyd in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe,

die beim Kochen oder Stehen an der Luft in blau und dann in farblos übergeht. Man kann schon daraus den Schluss ziehen, dass es das säurereichste von den molybdänsauren Molybdänoxyden ist, Berzelius[1]) hielt es demgemäss auch für ein stark saures Salz und gab ihm die Formel Mo_5O_{14} $= 4MoO_3\ MoO_2$. Diese wurde später von Rammelsberg[2]) angefochten; derselbe erklärte sich für $Mo_2O_5 = MoO_3\ MoO_2$; ausserdem finde ich noch in den Lehrbüchern Mo_3O_8 [3]) und $Mo_{17}O_{48}$ [4]) angegeben, doch ohne Analysen, die zu diesen Annahmen berechtigen könnten.

Der Grund dieser so sehr von einander abweichenden Angaben liegt einmal in der Ungenauigkeit der bis vor Kurzem benutzten gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Molybdäns; dann aber auch darin, dass auf die Art, wie Berzelius und Rammelsberg ihr Oxyd darstellten, ein analysenreines Produkt nicht erhalten werden kann. Dieselben verfuhren nämlich beide in der Weise, dass sie Molybdäntetrachloridlösung, wie sie durch Auflösen von Molybdändioxydhydrat in Salzsäure und durch nachheriges Neutralisiren mit Ammoniak erhalten wird, mit einer Lösung von gewöhnlichem Ammonmolybdat vermischten und den Niederschlag mit salmiakhaltigem Wasser und dann zur Entfernung des Salmiaks mit Alkohol auswuschen. Dieser Versuch wurde zu öfteren Malen wiederholt; doch konnte nie ein genügend reiner Körper erhalten werden; derselbe enthielt immer Salmiak, welcher sich auch durch fortgesetztes Waschen mit Alkohol nicht entfernen liess, zuweilen auch mit niedergerissenes Ammonmolydat. Erschwert wird die Darstellung des Oxydes noch durch den Umstand, dass sich dasselbe an der Luft verhältnissmässig leicht zu Molybdänsäure

---

[1]) Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. II, 353.
[2]) Pogg. Ann. 127, 290.
[3]) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. II, 2, 164.
[4]) Büchner, Lehrb. d. anorg. Chem. 1871. p. 744.

oxydirt. Rammelsberg giebt in seiner Abhandlung selbst an, dass auf diesem Wege das Oxyd nicht rein erhalten werden könne; seine Analysen zeigen grosse Abweichungen von über $2^1/_2\,\%$ und ähnliche Differenzen ergaben auch meine Bestimmungen. Eine Modification, die darin bestand, dass statt der Molybdäntetrachloridlösung eine Rhodanmolybdänlösung angewendet wurde, führte auch zu keinem Resultate; ich hoffte, dass das in diesem Falle entstehende Rhodanammonium sich seiner leichteren Löslichkeit in Alkohol wegen besser würde auswaschen lassen, doch resultirten immer ammoniakhaltige Produkte.

Es musste also darauf verzichtet werden, den Körper in fester Form darzustellen und seine Zusammensetzung durch gewichtsanalytische Bestimmung des Molybdäns zu ermitteln; ich griff zu dem Auskunftsmittel, in einer Lösung die Oxydationsstufe nach der auf S. 9 näher beschriebenen Methode festzustellen. Zur Herstellung einer solchen Lösung wurde nicht die Methode von Berzelius benutzt, bei deren Anwendung man immer eine Verunreinigung durch Ammonmolybdat und eine Oxydation zu befürchten hat; es zeigte sich, dass sich das metallische Molybdän in einer Lösung von Molybdänsäure beim Erwärmen glatt zu dem blauen Oxyd löst, und wurde dies Verhalten benutzt, um das gewünschte Produkt frei von störenden Verunreinigungen zu erhalten.

Da ein Zusatz von Schwefelsäure nicht schadet, so wurde zu den Versuchen die leicht rein darstellbare, von Schulze-Sellak[1]) entdeckte Molybdän-Schwefelsäure, MoO_3SO_3 verwendet. Man erhält sie nach meinen Erfahrungen am besten, indem man in siedendheisse, concentrirte Schwefelsäure unter beständigem Umrühren Molybdänsäure in kleinen Portionen einträgt, so lange noch Lösung statt-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 14.

findet; nach dem Erkalten scheidet sich die Molybdän-Schwefelsäure in kleinen glänzenden Krystallen, anscheinend sechsseitigen Säulen, ab, die von der überstehenden Flüssigkeit möglichst getrennt und schnell mit Alkohol und Aether gewaschen werden. Dieselben sind sehr zerfliesslich an der Luft und lösen sich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser; die Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Molybdänmetall sofort intensiv blau.

1. Versuch. Ungefähr 1 gr Molybdän-Schwefelsäure wurde in Wasser gelöst, über 2 gr met. Molybdän in einer Platinschale auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft, nochmals mit Wasser übergossen und von neuem eingedampft. Der extractartige Rückstand wurde dann mit ausgekochtem und in einer Kohlendioxydatmosphäre abgekühltem Wasser ausgezogen, schnell filtrirt und in der angedeuteten Weise titrirt.

1 ccm Permanganatlösung entspr. ungefähr 0,0009 gr Sauerstoff.

Zur Oxydation von 20 ccm Lösung wurden gebraucht 4,9; nach der Reduction mit Zink und Salzsäure 23,8 ccm. Daraus berechnet sich ein Molybdängehalt von 69,04 %.

Der Rest der Lösung wurde eine Viertelstunde mit metallischem Molybdän gekocht und dabei, um eine Oxydation zu vermeiden, Kohlendioxyd durch das Kölbchen geleitet. Die Oxydationsstufe der Verbindung war dieselbe geblieben; es wurden beim Titriren gebraucht 6,7 und 33,1 ccm Permanganatlösung, woraus sich ein Molybdängehalt von 68,99 % berechnet.

Eine zweite, auf dieselbe Art wie die erste, dargestellte Portion ergab dasselbe Resultat; gebraucht 6,3 und 31,5 ccm; Molybdängehalt 68,97 %.

Es wurden also gefunden im Mittel 69,00 % Mo, während sich für Mo_3O_8 69,23 % berechnen; damit dürfte erwiesen sein, dass dem blauen Oxyd diese Formel zukommt.

Um zu constatiren, ob die so erhaltene Lösung sich leicht an der Luft verändert, wurde sie mit lufthaltigem Wasser verdünnt und öfter geschüttelt, nach $^1/_4$-stündigem Stehen ergab die Analyse einen Molybdängehalt von 68,67 %; es hatte also in der That eine Oxydation stattgefunden. Dies erklärt auch den Umstand, dass die Analysen durchschnittlich einen Mindergehalt von 0,2 % Molybdän ergaben, da sich die Luft bei Herstellung der zu untersuchenden Lösungen nicht vollständig ausschliessen liess.

Von Alkalien wird der Körper in der Weise zersetzt, dass sich das entsprechende Molybdat bildet, während Dioxydhydrat sich abscheidet. Mit Säuren scheint er Verbindungen einzugehen; verdampft man die nach der oben beschriebenen Methode dargestellte, schwefelsäurehaltige Lösung zur Trockne, so löst sich der Rückstand vollständig in Alkohol auf, was bekanntlich das reine blaue Oxyd nicht thut; aus dieser Lösung fällt ein Gemisch von 10 Th. Aether mit 1 Th. Amylalkohol einen sehr voluminösen, flockigen Niederschlag, der sich mit Aether auswaschen und im Vacuumexsiccator trocknen lässt. Es resultirt eine extractartige spröde Masse, die immer organische Substanzen (wohl Aethyl- uod Amylschwefelsäure) enthält; beim Erhitzen verwandelt sie sich unter lebhafter Entwickelung von Schwefeldioxyd in Molybdänsäure.

Da das blaue Oxyd so leicht aus der Molybdänsäure entsteht, so ist zu vermuthen, dass dasselbe sich unter günstigen Bedingungen auch zuweilen in der Natur bildet. In der That beschreibt Höfer[1]) unter dem Namen Ilsemannit ein Zersetzungsproduct des Wulfenits, das nach allen Eigenschaften aus Mo_3O_8 besteht. Die Formel dieses Minerals ist demgemäss zu verändern; Höfer gibt Mo_5O_{14} an.

Was das sogenannte olivengrüne Oxyd betrifft, so konnte ich kein Produkt von constanter Zusammensetzung nach den

[1]) Jahresber. f. Mineral. 1871, 566.

in der Literatur angegebenen Methoden erhalten. Berzelius, der einzige, der sich mit demselben beschäftigte, hat keine Analyse ausgeführt und war auch nicht sicher, ob er es mit mit einer chemischen Verbindung zu thun habe; er schreibt, nachdem er das blaue Oxyd betrachtet hat: „Die Molybdänsäure scheint sich mit dem Oxyd in einem noch grösseren Verhältnisse verbinden zu können“ und spricht die Vermuthung aus, dass diesem Körper die Formel Mo_3O_8 zukomme. Dies ist keinesfalls richtig, da, wie ich oben nachgewiesen habe, das blaue Oxyd so zusammengesetzt ist.

Er erhielt nach zwei verschiedenen Methoden grün gefärbte Körper. Die erste bestand darin, dass „aus einer salzhaltigen Lösung des blauen Oxydes, welche Molybdänoxyd im Ueberschusse enthielt, dieses mit kaustischem Ammoniak gefällt wurde“. Es entstand auf diese Weise ein schmutzig grüner Niederschlag, aus dem reines Wasser das blaue Oxyd auszog, während Dioxydhydrat zurückblieb.

Bei der Wiederholung des Versuches zeigte es sich zunächst, dass die Farbe des entstehenden Körpers eine wechselnde ist; war viel blaues Oxyd vorhanden, so wurde die Lösung und der Niederschlag schön blaugrün, während bei Vorherrschen der gelbbraunen Dioxydlösung schmutzig olivengrüne Fällungen entstanden. Ausgekochtes Wasser löste in allen Fällen nicht mit rein blauer, sondern mit blaugrüner Farbe; zuweilen blieb etwas Molybdändioxydhydrat zurück. Die blaugrüne Lösung wurde beim Schütteln an der Luft schon nach wenigen Minuten blau. Aus diesen Beobachtungen scheint mir zu folgen, dass der von Berzelius erhaltene Niederschlag nichts als ein Gemisch des blauen Oxydes mit dem gelbbraunen Molybdändioxhydrat war; ein Produkt von constanter Zusammensetzung lässt sich auf die Weise jedenfalls nicht erhalten.

Es will dann ferner Berzelius durch Digeriren eines Gemenges von Molybdänsäure und Molybdänmetall zuerst

eine blaue, dann eine grüne Lösung erhalten haben, von der er ebenfalls vermuthet, dass sie das von ihm für Mo_3O_8 gehaltene Oxyd enthalte. Es ist nun schon oben gezeigt worden, dass durch länger fortgesetztes Behandeln von Molybdänsäure mit Metall das blaue Oxyd erhalten wird und dass sich die Zusammensetzung desselben auch beim Kochen mit metallischem Molybdän nicht verändert. Ebensowenig konnte ich eine Farbenveränderung beobachten, wenn eine Lösung des blauen Oxydes, die in 100 ccm ungefähr $^1/_2$ gr Mo_3O_8 enthielt, mehrere Tage in verschlossenem Gefässe mit Molybdän stehen gelassen wurde. Dagegen tritt Grünfärbung ein, wenn man einige Tropfen Ammoniak zusetzt, da in diesem Falle ein Theil des blauen Oxydes in Dioxydhydrat und Säure zerlegt wird.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf metallisches Molybdän.

Vor einigen Jahren wurde von von der Pfordten[1]) darauf hingewiesen, dass sich beim Erwärmen von Molybdänmetall mit concentrirter Schwefelsäure eine schön grün gefärbte Lösung bildet, entgegen den Angaben früherer Autoren, welche behaupten, auf diese Weise braune Lösung erhalten zu haben. Von der Pfordten vermuthet, dass dieselbe Sesquioxyd enthalte, während ich im Handbuche von Gmelin die Notiz finde, dass bei Anwendung von wenig Schwefelsäure Dioxyd, bei einem Ueberschuss derselben aber blaues Oxyd entstehe.

Die von mir angestellten Untersuchungen über diesen Punkt lieferten folgende Resultate:

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure tritt bei ca. 160° eine schwache Entwickelung von Schwefel-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 732.

dioxyd ein; es entsteht eine grasgrün gefärbte Lösung, die bei stärkerer Concentration einen Stich in's Bräunliche zeigt und eine schön olivengrüne Farbe annimmt. Diese bleibt, so lange noch Molybdän vorhanden ist, vorausgesetzt, dass man die Temperatur nicht zu hoch steigert; ist alles Metall gelöst oder erhitzt man bis nahe zum Siedepunkt der Schwefelsäure, so wird die Lösung vorübergehend blau und dann farblos; das Endprodukt der Reaction ist also Molybdänsäure.

Uebergiesst man in einem Proberöhrchen eine Messerspitze Molybdän mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so findet eine lebhafte Reaction statt; unter Entwicklung von Schwefeldioxyd entsteht das blaue Oxyd, das sich jedoch sehr bald in Molybdänsäure verwandelt.

Was jene grüne Lösung betrifft, so schien es mir nach allen ihren Eigenschaften am wahrscheinlichsten, dass sie das Molybdän als Dioxyd enthält. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sie sich braun; versetzt man die braune Lösung mit concentrirter Salzsäure, so tritt die ursprüngliche grüne Farbe wieder auf. Alkalien fällen daraus rostbraunes Molybdändioxydhydrat.

Die angestellten Analysen zeigten jedoch, dass niemals Dioxyd, sondern immer eine weit sauerstoffreichere Verbindung sich in der Lösung befindet. Es wurde in folgender Weise verfahren. Circa 2 gr Molybdän wurden in einem Kölbchen mit 20 ccm. concentrirter Schwefelsäure übergossen und unter häufigem Schütteln vorsichtig mit der bewegten Flamme erwärmt; dabei muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass die Temperatur nie höher steigt, als nöthig ist, um die Reaction im Gange zu erhalten; wird die Entwicklung von Schwefeldioxyd lebhafter, so muss man die Flamme für kurze Zeit entfernen. Als ungefähr die Hälfte des Molybdäns gelöst war, was nach 2—3 Stunden der Fall ist, wurde die Operation unterbrochen; natürlich war während der ganzen Zeit, um eine Oxydation durch die Luft zu

vermeiden, Kohlendioxyd durch das Kölbchen geleitet worden. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in 150 ccm ausgekochtes, in einem Kohlendioxydstrom erkaltetes Wasser gegossen, die Mischung schnell, ebenfalls unter Abschluss der Luft, abgekühlt, dann filtrirt und die Oxydationsstufe in der Weise festgestellt, wie dies beim blauen Oxyd geschah.

Im Ganzen wurden vier Portionen dargestellt, bei deren Analyse sich folgende Resultate ergaben:

	gebraucht ccm $KMnO_4$ Lsng zur Oxydation	nach der Reduction	% Mo
I.	4,35	11,65	71,09
II.	15,2	43,6	
	15,3	43,9	70,80
	15,3	43,4	
III.	12,7	29,9	
	12,8	29,9	71,87
	13,0	29,8	
IV.	12,3	32,0	
	12,3	32,1	71,22
	12,2	32,0	

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 71,25 % und würde gut auf Mo_5O_{12} mit 71,43 % passen; doch befindet sich das Molybdän, wie man sieht, meist nur annähernd in dieser Oxydationsstufe in Lösung; manchmal ist circa $^1/_2$ % Sauerstoff zuviel oder zuwenig vorhanden. Wahrscheinlich hat man sich den Vorgang folgendermassen zu erklären: Zunächst entsteht Dioxyd, welches sich jedoch bei einer um wenig höheren Temperatur zu Molybdänsäure oxydirt. Diese verbindet sich mit dem überschüssigen Dioxyd zu dem beständigeren Mo_5O_{12}, das bei weiterer Steigerung der Temperatur, immer unter Entwickelung von schwefliger Säure, zuerst in Mo_3O_8 und dann in Molybdänsäure verwandelt wird.

Das auf trockenem Wege erhaltene Mo_5O_{12} löst sich, wie schon früher mitgetheilt wurde, ebenfalls mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung zeigt dieselben Eigenschaften, wie die mit Molybdänmetall erhaltene, doch lässt sich leider die Oxydationsstufe der in dieser Flüssigkeit enthaltenen Verbindung nicht feststellen, da es unmöglich ist, eine grössere Portion des Mo_5O_{12} in Lösung zu bringen, ohne dass eine Oxydation unter Entwickelung von Schwefeldioxyd eintritt. In dieser Hinsicht weicht das Verhalten des Molybdäns in bemerkenswerther Weise von dem des Urans ab; bekanntlich lösen sich niedere Oxyde dieses Metalls unverändert in conc. Schwefelsäure und wird dies Verhalten benutzt, um die Oxydationsstufe solcher Körper durch Titriren mit Kaliumpermanganat festzustellen. Die entsprechenden Molybdänverbindungen dagegen entziehen der Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs und oxydiren sich zu Molybdänsäure; es zeigt also das Molybdändioxyd eine grössere Neigung, sich in das Trioxyd zu verwandeln, als das Urandioxyd.

Im Uebrigen haben jedoch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche eine gute Uebereinstimmung zwischen dem Uran und Molybdän ergeben. Zimmermann hat in seinen letzten Arbeiten nachgewiesen, dass ein Oxyd von der Formel U_2O_5 nicht existirt; ebenso ergaben meine Untersuchungen das Resultat, dass den bisher für Mo_2O_5 gehaltenen Körpern diese Formel nicht zukommt. Dem Uranpecherz, für das durch die von Blomstrand zusammengestellten Analysen die Formel U_5O_{12} sehr wahrscheinlich gemacht ist, entspricht das Mo_5O_{12}, während das auf künstlichem Weg so leicht zu erhaltende Uranoxydoxydul U_3O_8 in dem blauen Molybdänoxyd sein Analogon findet.

Leider sind uns die entsprechenden Wolframverbindungen nur sehr oberflächlich bekannt und wäre eine genaue Untersuchung derselben wünschenswerth.

III. Verbindungen des Molybdändioxyd mit Basen.

Es ist oben mitgetheilt worden, dass beim Reduciren von Natriumtrimolybdat mit Zink ein Produkt neben dem Molybdändioxyd entsteht, das eine salzartige Verbindung desselben mit Zinkoyd darstellt. Um dieselbe in reinem Zustande zu gewinnen, verfahrt man am besten in folgender Weise:

Circa 10 gr Natriumtrimolybdat werden in einem Porcellantiegel zum Schmelzen gebracht, 3 gr reines Zink in kleinen Stücken eingetragen, dann die Schmelze mit einer Schichte Zinkoxyd bedenkt und noch ungefähr eine Stunde lang bei bedecktem Tiegel mit dem gewöhnlichen Brenner erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und der Kuchen, den man nicht zerreiben darf, durch längeres abwechselndes Kochen mit concentrirter Salzsäure und Kalilauge von dem unveränderten Zink und Natriummolybdat befreit. Es resultirt dann ein Gemisch von grösseren Molybdändioxydkryställchen mit einer sehr feinpulverigen Substanz, an der man auch unter dem Mikroskop keine Anzeichen von Krystallisation entdecken kann. Von letzterer kann man schon durch einmaliges Abschlämmen einen Theil in völlig reinem Zustande erhalten; man rührt in Wasser auf und giesst nach kurzem Stehen die trübe Flüssigkeit von dem Bodensatze ab. Dieselbe enthält den gewünschten

Körper suspendirt; man lässt absitzen, was gewöhnlich circa 24 Stunden dauert und trocknet das Produkt bei 100°.

Es stellt ein dunkelgraues Pulver mit einem deutlichen Stich in's Grünliche dar; bei der qualitativen Analyse konnte nur Zink und Molybdän, jedoch keine Spur von Natrium nachgewiesen werden. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, ein Beweis, dass es das Molybdän nicht als Säure enthält; auch würde Zinkmolybdat eine weisse Farbe besitzen. Königswasser löst es leicht auf, Salpetersäure oxydirt unter Abscheidung von Molybdänsäure. Kochende Alkalien und Salzsäure verändern es gar nicht. Beim Erhitzen an der Luft tritt zunächst Oxydation ein, dann entweicht Molybdänsäure und es bleibt eine geschmolzene Masse, aus Zinkmolybdat bestehend, zurück.

Zur quantitativen Betimmung wurde die Substanz in heissem Königswasser gelöst und das Molybdän in der bekannten Weise mit Kaliumpermanganat titrirt. Um das Zink vom Molybdän zu trennen, übersättigt man am besten die Lösung mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein; ersteres fällt dann vollständig als Schwefelzink aus, während das Molybdän als Ammoniumsulfomolybdat in Lösung bleibt. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus; der Niederschlag wurde dann in Salzsäure gelöst und das Zinkoxyd in der bekannten Weise mit Quecksilberoxyd gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I	II	III		Mittel
MoO_2	70,72	69,85	69,64	70,06	70,06
KnO	—	—	29,88	29,97	29,92
					99,98

Dividirt man diese Mittelwerthe durch die respect. Molekulargewichte von Molybdändioxyd und Zinkoxyd, so

erhält man 0,548 : 0,37, was fast genau dem Verhältnisse 3 : 2 entspricht; der Körper enthält also auf 3 Mol. Molybdändioxyd 2 Mol. Zinkoxyd und hat die Formel $Zn_2Mo_3O_8$

	gefunden	ber. f. $Zn_2Mo_3O_8$
MoO_2	70,06	70,33
ZnO	29,92	29,67

Es leitet sich dies Salz von dem hypothetischen Hydrat des Molybdändioxydes $H_4Mo_3O_8$ ab, was insofern von Interesse ist, als der Feldspath, das häufigste Silikat, welches jedenfalls auch bei hoher Temparatur entstanden ist, als Derivat des entsprechenden Hydrates der Kieselsäure $H_4Si_3O_8$ zu betrachten ist. Bedenkt man ferner, dass das Molybdändioxyd in seiner Krystallform die grösste Aehnlichkeit mit dem Rutil, Zircon und Zinnerz zeigt, so ergibt sich eine bemerkenswerthe Analogie zwischen diesem Körper und den entsprechenden Oxyden der Elemente der Kohlenstoffgruppe.

Auch mit dem Magnesiumoxyd geht das Molybdändioxyd eine Verbindung ein, die dem oben beschriebenen Zinksalz ganz analog zusammengesetzt ist und dieselben Eigenschaften besitzt.

Trägt man Magnesiummetall in kleinen Stücken in geschmolzenes Natriumtrimolybdat ein, so überzieht es sich zunächst oberflächlich mit Molybdändioxyd, ohne dass eine weitere Einwirkung stattfindet; erhitzt man jedoch den Tiegel zur Rothgluth, so tritt plötzlich eine äusserst heftige Reaction ein; der Inhalt wird gewöhnlich unter lebhaftem Funkensprühen vollständig herausgeschleudert und verwandelt sich in eine graue, poröse Masse, in der sich Molybdändioxydkryställchen erkennen lassen. Dieses Produkt wurde zerrieben, mit dem gleichen Gewicht Natriumtrimolybdat und etwas Magnesiumoxyd vermischt und noch eine Stunde lang im bedeckten Tiegel über dem Gasgebläse erhitzt. Nach dem Ausziehen der Schmelze mit Kalilauge und Salzsäure resultirt ein graues krystallinisches Pulver, das sich vom Molybdän-

dioxyd nur durch seine Farbe unterscheidet; während dies blauviolett ist, besitzt die Magnesiumverbindung eine reine graue Farbe.

Leider konnte sie in ganz reinem Zustande nicht gewonnen werden, da bei der hohen Temperatur, die nöthig ist, damit sich das Molybdändioxyd vollständig mit dem Magnesiumoxyd verbindet, immer Thonerde aus dem Tiegel von ihr aufgenommen wird. Die Analyse von zwei getrennt dargestellten Portionen ergab Folgendes:

	I	II		ber. f. $Mg_2Mo_3O_8$
MoO_2	82,78	81,36	81,60	81,76
MgO	15,83	16,30	16,69	17,24
Al_2O_3	1,33	0,71	0,72	

Wie man sieht, enthielten die analysirten Substanzen etwas zuviel Molybdändioxyd im Verhältniss zum Magnesiumdioxyd und scheint also die Thonerde in Verbindung mit ersterem darin enthalten zu sein. Doch lässt sich aus ihnen mit Bestimmtheit der Schluss ziehen, dass die Verbindung die beiden Oxyde im Verhältniss 2 : 3 enthält und dass sie also ihrer Zusammensetzung nach der Zinkverbindung analog ist.